Practitioner's Docket No.: 815 013

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Hirotake YAMADA

Filed: Concurrently Herewith

For:

CERAMIC MEMBER

Mail Stop Patent Application Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 addressed to Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on March 9, 2004 under "EXPRESS MAIL" mailing label number EV 994436383 US.

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Country

Application Number

Filing Date

Japan

2003-069831

March 14, 2003

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed herewith.

March 9, 2004

Date

Respectfully submitted.

SPB/eav

BURR & BROWN P.O. Box 7068 Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 025191

Telephone: (315) 233-8300 Facsimile: (315) 233-8320

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office:

Date of Application: March 14, 2003

Application Number: P2003-069831 [ST.10/C]: [JP2003-069831]

Applicant(s): NGK INSULATORS, LTD.

February 3,2004

Commissioner:

Japan Patent Office

Yasuo IMAI

Number of Certificate: 2004-3005781



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月14日

出 願 番 号

特願2003-069831

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2003-069831]

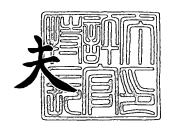
出 願 人
Applicant(s):

日本碍子株式会社

2004年 2月 3日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

03P00010

【提出日】

平成15年 3月14日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C04B 35/10

【発明の名称】

セラミックス部材

【請求項の数】

17

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】

山田 裕丈

【特許出願人】

【識別番号】

000004064

【氏名又は名称】

日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】

100108707

【弁理士】

【氏名又は名称】

中村 友之

【電話番号】

03-3504-3075

【代理人】

【識別番号】

100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】

三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】

100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】

100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108914

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 壯兵衞

【選任した代理人】

【識別番号】 100104031

【弁理士】

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0110307

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部 が露出する状態で使用されるセラミックス部材であって、

第1のセラミックス材を主成分とする基材と、

前記基材の反応容器内に面した表面を被覆し、前記第1のセラミックス材より 耐プラズマエッチング性が高い第2のセラミックス材を主成分とする被覆層とを 有し、

前記被覆層は、前記ハロゲンプラズマによる前記被覆層のエッチング速度が局所的に高い領域に厚膜部を有し、前記厚膜部の膜厚(tt)、及び前記厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(tn)が、以下の式(1)を満たすことを特徴とするセラミックス部材、

 $t n < t t \leq (Ee/En) \times t n \cdot \cdot \cdot (1)$

ここで、En:前記通常膜厚部での被覆層のエッチング速度

Ee: 前記厚膜部での被覆層のエッチング速度。

【請求項2】 ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部 が露出する状態で使用されるセラミックス部材であって、

第1のセラミックス材を主成分とする基材と、

前記基材の反応容器内に面した表面を被覆し、前記第1のセラミックス材より耐プラズマエッチング性が高い第2のセラミックス材を主成分とする被覆層であって、局所的に厚膜部を有し、前記厚膜部の膜厚(tt)、及び前記厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(tn)が以下の式(2)を満たすことを特徴とするセラミックス部材。

$$t n < t t \leq 3 \times t n \cdot \cdot \cdot (2)$$

【請求項3】 前記厚膜部の膜厚(tt)が8mm以下であり、かつ前記通常膜厚部の膜厚(tn)が5mm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス部材。

【請求項4】 前記被覆層の表面積が 1×10^6 mm²以下であり、かつ前記

厚膜部の膜厚(t t) が 1. 5 mm以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセラミックス部材。

【請求項 5 】 前記被覆層の表面積が 5×10^5 m m 2 以下であり、かつ前記厚膜部の膜厚(tt) が 3 m m 以下であることを特徴とする請求項 1 また 2 に記載のセラミックス部材。

【請求項 6 】 前記被覆層の表面積が 1×10^{5} mm²以下であり、かつ前記厚膜部の膜厚(tt)が 6 mm以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセラミックス部材。

【請求項7】 前記第1のセラミックス材は、アルミナであることを特徴と する請求項1~6のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項8】 前記第2のセラミックス材は、イットリア、またはイットリウムとアルミニウムを含む複合酸化物であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項9】 前記第1のセラミックス材は、窒化珪素又は、窒化アルミニウム又は、炭化珪素であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項10】 前記第2のセラミックス材は、ダイヤモンドであることを 特徴とする請求項1~6、および9のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項11】 前記第2のセラミックス材は、アルカリ土類フッ化物であることを特徴とする請求項1~6、9のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項12】 プラズマ処理装置の反応容器内壁を構成する部材であることを特徴とする請求項1~11のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項13】 前記厚膜部は、プラズマ発生のための電極設置位置に近接 する被覆層に形成されることを特徴とする請求項 $1 \sim 12$ のいずれか1項に記載 のセラミックス部材。

【請求項14】 前記基材は、略均一な厚みを有することを特徴とする請求項1~13のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項15】 前記基材は、前記被覆層が形成される側の表面において、

局部的に凹部を有し、前記凹部を被覆する部分に前記被覆層の前記厚膜部が形成されていることを特徴とする請求項 $1\sim14$ のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項16】 前記被覆層は、プラズマ溶射法を用いて形成されることを特徴とする請求項 $1\sim15$ のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【請求項17】 前記基材および前記被覆層は、ゲルキャスト法により成形され、一体として焼成された一体型焼結品であることを特徴とする請求項 $1\sim1$ 5のいずれか1項に記載のセラミックス部材。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置内で使用される部材に関し、特にハロゲンプラズマが発生する反応容器内で使用されるセラミックス部材に関する。

 $[0\ 0\ 0\ 2]$

【従来の技術】

プラズマCVD装置、プラズマエッチング装置等の半導体製造用途で使用されるプラズマ処理装置は、低圧真空状態を維持できる密封可能な反応容器を有しており、反応容器内に反応ガスを導入し、そのプラズマ反応により、ウエハ上に薄膜を成膜、あるいはその薄膜のエッチングを行う。この反応ガスとしては、腐食性の強いハロゲン系ガスが利用されることが多い。

[0003]

例えば、成膜装置ではメタル配線用薄膜の成膜には、 $TiCl_4$ 、 $MoCl_4$ や WF₆等のハロゲンガスが使用され、プラズマエッチング装置では、Si膜や種々の絶縁膜等のエッチングに CF_4 、 CCl_4 、HF、 ClF_3 、 Cl_2 および BCl_2 とのハロゲンガスが使用されている。

[0004]

従って、反応容器内で使用される部材、例えば反応容器の壁を構成する内壁部 材や、基板台の周囲に設置される種々のリング部材類は、これらのハロゲンプラ ズマに対し、十分な耐腐食性を備えることが必要である。

[0005]

例えば、従来プラズマ処理装置で使用される内壁部材の材料としては、耐ハロ ゲンプラズマ性を備え、大型焼結体が比較的容易に作製可能なアルミナ焼結体が 使用されていた(特許文献)。

[0006]

【特許文献】

特開2001-44179号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来使用されているアルミナ焼結体を用いた部材についても、ハロゲンプラズマによるエッチングを完全に防止することはできず、使用回数に伴い、エッチングによる表面の侵食が生じるため、部材の交換が必要とされていた。また、エッチングされたアルミナは、半導体素子に混入すると不純物となり、素子性能を阻害する要因ともなる。そこで、部材の交換頻度を減らし、メンテナンスコストを下げるとともに半導体素子への不純物の混入を防止するため、ハロゲンプラズマに対してより耐食性の高いセラミックス部材の使用が求められている。

[0008]

一方、ハロゲンプラズマに対して高い耐食性を有する材料としては、例えばYAG(Y_3 A 1_5 O $_{12}$)が挙げられるが、アルミナのように大型の焼結体部材を形成することは困難である。そこで、最近、アルミナ焼結体からなる基材の表面に均一な厚みのYAG被覆層でコーティングし、耐食性を改善した部材の使用が検討され始めている。YAG被覆層の厚みを厚くする程、部材の長寿命化が期待できる。

[0009]

しかしながら、YAG等の耐ハロゲンプラズマ材は、一般に靭性が小さく、機械的強度が弱いため、クラックが生じやすい。したがって、厚い被覆層を形成することは困難である。このため、従来の被覆層を用いた部材の長寿命化には限界がある。

[0010]

本発明の目的は、上述する従来の課題に鑑みてなされたものであり、ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に露出面を有するセラミックス部材の寿命をさらに長寿命化することである。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の態様によるセラミックス部材は、ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部が露出する状態で使用されるセラミックス部材であり、第1のセラミックス材を主成分とする基材と、基材の反応容器内に面した表面を被覆する、第1のセラミックス材より耐プラズマエッチング性が高い第2のセラミックス材を主成分とする被覆層とを有する。被覆層は、ハロゲンプラズマによる被覆層のエッチング速度が局所的に高い領域に厚膜部を有し、その厚膜部の膜厚(t t) と、厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(t n) とが、以下の式(1)を満たすことを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 2\]$

 $t n < t t \leq (Ee/En) \times t n \cdot \cdot \cdot (1)$

ここで、En:通常膜厚部での被覆層のエッチング速度

Ee: 厚膜部での被覆層のエッチング速度。

$[0\ 0\ 1\ 3\]$

本発明の第2に態様によるセラミックス部材は、ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部が露出する状態で使用されるセラミックス部材であり、第1のセラミックス材を主成分とする基材と、基材の反応容器内に面した表面を被覆する、第1のセラミックス材より耐プラズマエッチング性が高い第2のセラミックス材を主成分とする被覆層する。被覆層は、局所的に厚膜部を有し、その厚膜部の膜厚(t t) と、厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(t n) とが以下の式(2)を満たすことを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

 $t n < t t \leq 3 \times t n \cdot \cdot \cdot (2)$

上記本発明の第1または第2の態様によるセラミックス部材によれば、ハロゲンプラズマによるエッチング速度が速い部分に、局所的に被覆層の厚膜部を形成

6/

[0015]

なお、上記第1または第2の態様によるセラミックス部材において、厚膜部の膜厚(tt)が8mm以下であり、かつ通常膜厚部の膜厚(tn)が5mm以下であることが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

一方、上記第1または第2の態様によるセラミックス部材において、被覆層の表面積が 10^6 mm 2 以下である場合は、厚膜部の膜厚(t t) を 1. 5 mm以下にすることが好ましい。被覆層の表面積が 5×10^5 mm 2 以下である場合は、厚膜部の膜厚(t t) が 3 mm以下であることが好ましい。さらに、被覆層の表面積が 1×10^5 mm 2 以下である場合は、厚膜部の膜厚(t t) を 6 mm以下とすることが好ましい。このように、被覆層の表面積が広くなるほどクラックが生じやすくなるため、表面積が広くなるほど、厚膜部の厚みを薄くすることが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

上記第1または第2の態様のセラミックス部材において、第1のセラミックス材として、アルミナを使用し、第2のセラミックス材として、イットリアまたはイットリウムとアルミニウムを含む複合酸化物を使用してもよい。あるいは、第1のセラミックス材として窒化珪素又は、窒化アルミニウム又は、炭化珪素を使用し、第2のセラミックス材として、ダイヤモンドを使用してもよい。さらに、第1のセラミックス材として窒化珪素又は、窒化アルミニウム又は、炭化珪素を使用し、第2のセラミックス材としては、アルカリ土類フッ化物を使用してもよい。

[0018]

上記セラミックス部材は、プラズマ処理装置の反応容器を構成する部材であってもよい。また、厚膜部は、プラズマ発生のための電極設置位置に近接する位置の被覆層に形成されることが好ましい。

[0019]

上記基材は、略均一な厚みを有するものであってもよい。あるいは、基材の被 覆層が形成される側の表面において、局部的に凹部を有し、凹部を被覆する部分 に被覆層の厚膜部が形成されてもよい。

[0020]

上記被覆層は、プラズマ溶射法を用いて形成されるものであってもよい。また、基材および被覆層をゲルキャスト法により成形し、一体として焼成された一体型焼結品であってもよい。

[0021]

【発明の実施の形態】

以下、図面を参考にしながら本発明の実施の形態に係るセラミックス部材について説明する。

[0022]

本実施の形態に係るセラミックス部材は、ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部が露出する状態で使用されるセラミックス部材であり、例えば半導体製造用のプラズマエッチング装置の反応容器内で使用される各種セラミックス部材が挙げられる。

[0023]

図1は、プラズマエッチング装置の反応容器の部分的構造を示す断面図である。円筒状の内壁部材20とその上に備えられたドーム型の内壁部材10で、密封可能な反応容器が構成されており、ドーム型内壁部材10の外周囲には、プラズマを発生させるための電極(高周波コイル)60が配設されている。

[0024]

反応容器内の中央下側には基板30が静電チャック40上に固定されている。 静電チャック40の周囲には、静電チャック40および基板30の側壁をプラズ マダメージや腐食ガスから保護するために、円環状のリング部材50が設置されている。なお、静電チャック40の代わりに、基板ヒータやあるいはサセプタが使用されることも多い。また、リング部材50は、単一の部材でなく、複数の部材で構成されていてもよい。

[0025]

本発明の実施の形態に係る部材の種類は、特に限定されないが、ここでは、プラズマエッチング装置で使用される反応容器の内壁部材 1 0 を例に挙げてその特徴を説明する。

[0026]

図1 (a) に示すように、本実施の形態に係る内壁部材10は、第1のセラミックス材で形成された基材11と、この基材11を被覆する、被覆層12とを有する。被覆層12は、基材11を形成する第1のセラミックス材よりハロゲンプラズマに対する耐食性が高い第2のセラミックス材で形成されている。本実施の形態に係る内壁部材10の主たる特徴は、被覆層12の厚みが均一ではなく、ハロゲンプラズマによるダメージが大きい部分に局所的に膜厚の厚い厚膜部12Bを形成している点である。

[0027]

図1 (a)に示すプラズマエッチング装置では、プラズマ発生の際には、内壁部材10の外壁周囲に備えられた電極60に近接する反応容器内の領域で、特に高密度プラズマが発生しやすい。したがって、電極60が配設された位置の内壁部材10の反応容器内に露出する面は、この高密度プラズマによりハロゲンプラズマのダメージを最も受けやすい。すなわち、この部分に形成される被覆層12のエッチング速度は、他の部分に形成される被覆層12のエッチング速度より早い。本実施の形態に係る内壁部材10の被覆層12は、このエッチング速度の速い部分に局所的に厚膜部12Bを設けている。

[0028]

図1 (b) は、図1 (a) のA-A線の位置より上方を見上げた視点での内壁 部材10の断面図である。ドーム型の内壁部材10の断面は、ほぼ円形の外形を 有しており、厚膜部12Bは、コイル状の電極60の配設領域に対応する円周部

9/

に、電極配設幅より少なくとも広い幅で形成されている。

[0029]

本実施の形態に係る内壁部材10では、このようにハロゲンプラズマのエッチング速度が早い領域に被覆層12の厚膜部12Bを備えているため、内壁部材10の長寿命化を図ることが可能になる。

[0030]

具体的に、内壁部材10の基材11材料としては、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素 等を使用できる。また、基材11材料としてアルミナを使用した場合は、被覆層12材料として、アルミナより耐ハロゲンプラズマ性の高い、イットリア、あるいはイットリウムとアルミナの複合酸化物、例えばYAGを使用することが好ましい。また、基材11として窒化珪素又は、窒化アルミニウム又は、炭化珪素を使用した場合は、被覆層12として、ダイヤモンド(C)膜を使用できる。また、基材11として窒化珪素、窒化アルミニウム又は、炭化珪素を使用した場合は、被覆層12材料として、アルカリ土類フッ化物を使用することもできる。具体的なアルカリ土類フッ化物としては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等を例示できる。

[0031]

被覆層12を形成する、YAGやダイヤモンド等の耐ハロゲンプラズマセラミックス材料は一般に高価な材料であり、しかも靭性が小さく、機械的強度が弱い。したがって、基材11表面全面に厚い膜を作製するのでは材料コストの負担が大きいとともに、膜作製時に被覆層12との熱膨張係数の相違等に起因しクラックが発生しやすい。これに対し、本実施の形態にかかる内壁部材10では、プラズマダメージが高い部分にのみ被覆層12の厚膜部12Bを形成しているので、材料コストを抑えることができ、かつ発生する応力の規模を抑えられるので、クラックの発生を防止することが可能になる。したがって、基材11表面全面に均一な膜厚を形成する場合より、必要な箇所により厚い被覆層をクラックの発生なく形成できる。

[0032]

具体的には、厚膜部12Bの膜厚(tt)、厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(

tn)が、以下の式(1)を満たすよう調整することが好ましい。

[0033]

 $t n < t t \leq (Ee/En) \times t n \cdot \cdot \cdot (1)$

ここで、En:通常膜厚部12Aでの被覆層のエッチング速度

Ee:厚膜部12Bでの被覆層のエッチング速度。

[0034]

ハロゲンプラズマによるエッチング速度が高い被覆層 12の領域に、それ以外の領域の通常膜厚部 12 A より厚い厚膜部 12 B を形成することにより従来の寿命を改善できる。一方、厚膜部 12 B の厚み(t t)が通常膜厚部 12 A の厚み(t n)の(E e / E n)倍を超えると、内壁部材 10 の寿命は通常膜厚部 12 A の寿命に律速されるので、厚膜部 12 B を設けたことによる寿命延長効果がなくなる。また、不必要に厚くするとクラック発生が生じやすくなり好ましくない。

[0035]

また、図1に示すようなプラズマエッチング装置の内壁部材10では、一般的には、(Ee/En)が3以下であるため、通常膜厚部 12 Aの膜厚(tn)に対し、厚膜部 12 Bの膜厚(tt)は、以下の式(t2)を満たすように設定することが好ましい。

[0036]

$$t n < t t \leq 3 \times t n \cdot \cdot \cdot (2)$$

本実施の形態に係る内壁部材10は、上記(2)式を満たすことにより、厚膜部12Bの膜厚(tt)を寿命延長効果が有効な範囲内とし、不必要に厚くすることによるクラックの発生を防止できる。

[0037]

上記(1)式または(2)式を満たす条件において、厚膜部12Bの膜厚(tt)は8mm以下であり、かつ通常膜厚部12Aの膜厚(tn)が5mm以下であることが好ましい。厚膜部12Bの膜厚(tt)が8mmを越えると、クラックが発生しやすくなるためである。また、通常膜厚部12Aの膜厚(tn)が5mmを越える場合にも、同様にクラックの発生が生じやすくなる。

[0038]

[0039]

次に、本実施の形態に係る内壁部材10の製造方法について、代表的な2つの方法について説明する。なお、ここでは、基材11としてアルミナ焼結体を使用し、被覆層12としてYAG層を使用する場合を例にとって説明する。

[0040]

本実施の形態に係る内壁部材の第1の製造方法は、被覆層をプラズマ溶射法によって形成する方法である。この方法では、まず、基材の焼結体を作製する。すなわち、アルミナ粉末に必要に応じて焼結助剤、バインダー、硬化剤等を添加し、CIP(Cold Isostatic Pressing)、スリップキャスト、ゲルキャスト等の種々の成形方法を使用して図1に示すドーム型の成形体を形成する。その後、この成形体を大気中で加熱し、脱バインダー処理を行った後に、約1500℃~1700℃で焼成を行い、アルミナ焼結体からなる図1に示す基材11を得る。次に、プラズマ溶射法を用いて、ドーム型基材11の内壁面にまず均一にYAGをコーティングする。プラズマ溶射法では、例えば水素とアルゴン混合ガスを含む高温の火炎中にYAG粉末を供給することにより得たYAGプラズマを基材11表面に噴きつける。まず、基材11もしくはYAGプラズマの位置を二次元方向に移動し、基材11の全面に均一に被覆層を形成する。続いて、内壁面にプラズマ溶射を局所的に行い、厚膜部を形成する。この後、約1500℃~1700℃

で焼成を行い、被覆層 1 2 を形成する。プラズマ溶射法を用いて被覆層を形成する場合は、局所的に形成する厚膜部の場所を容易に変更できるため、種々の形状の内壁部材の被覆層形成に容易に適用できる。

[0041]

本実施の形態に係る内壁部材の第2の製造方法は、ゲルキャスト法を用いて基 材および被覆層を形成する方法である。以下、図2および図3 (a) ~図3 (c) を参照して説明する。

[0042]

まず、被覆層12の原料となる耐ハロゲンプラズマ材のスラリーと、基材11 の原料となるスラリーをそれぞれ作製する(S11、S22)。

[0043]

例えば、原料粉となるYAGの粉末、分散媒、バインダー、および分散剤をトロンメル等で混合し、これに硬化反応を促進する触媒を加えて耐ハロゲンプラズマ材のスラリーを作製する。

[0044]

また、原料粉となるAl2O3の粉末に、分散媒、バインダー、および分散剤をトロンメルなどを用いて、混合し、これに硬化反応を促進する触媒を加えて、 基材原料スラリーを作製する。

[0045]

次に、図3(a)に示すように、金型91および92で構成される、被覆層12の形状の鋳型に、上記耐ハロゲンプラズマ材スラリー112を流し込む(S12)。金型91には、厚膜部を形成すべき領域に溝91Aが形成されている。

[0046]

鋳型に注入されたスラリー112は、触媒の作用により硬化を開始する。(S 13)。

[0047]

耐ハロゲンプラズマ材スラリーの硬化が終了したら、内側の金型91は、そのままにして、外側の金型92のみを離型する(S14)。

[0048]

次に、図3 (b) に示すように、残った金型91および硬化により得られたYAGを主成分とする成形体212と金型93とを組み合わせ、基材10の鋳型を作り、ここへ上記基材原料スラリー(基材スラリー)111を流し込む(S15)

[0049]

鋳型に注入された基材スラリー111は、触媒の作用により硬化を開始する(S16)。

[0050]

基材スラリーの硬化が終了したら、金型91および93を離型する(S17)。こうして、図3(c)に示すような、アルミナを主成分とする基材の成形体212とからなる一体成形品を得る。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

続いて、得られた一体成形品を乾燥し、成形体中の溶剤を揮発させる(S18)。さらに、脱バインダー処理を経て、焼成を行い、一体焼結品を得る(S19)。

[0052]

上述するゲルキャスト法を使用すれば、金型を使用するため、基材および被膜層の各寸法の設計値に対する誤差を小さくすることができ、しかも基材と被覆層を一体として焼成できるため、焼成工程が1度ですむ。したがって、複数回の焼成工程を必要とするプラズマ溶射法に較べ、工程を大幅に簡略化できる。

[0053]

なお、上述するゲルキャスト法では、被覆層12の成形体を先に形成しているが、基材11の成形体を先に形成してもよい。

[0054]

図4は、本実施の形態に係る内壁部材10の別の態様を示す。図4に示す内壁部材10も、基材11の内壁面を被覆層12で覆っており、被覆層12が通常膜厚部12Aと厚膜部12Bとを有しているが、図4に示すように、基材11が凹部を有し、この凹部を被覆する箇所に厚膜部12Bが形成されている点で図1に

示す内壁部材10と異なる。なお、その他の条件は上述する内壁部材10と同じ 条件を使用できる。

[0055]

図4に示す内壁部材10であれば、内壁面をほぼ平滑な面にすることができる。したがって、被覆層に厚膜部を形成したことによる内壁形状の突出部の存在に起因するプラズマ状態の変動を防止できる。また、突出部、特に角部ではハロゲンプラズマによるエッチングの加速が生じる懸念があるが、これを防止できる。

[0056]

また、上述するゲルキャスト法を使用すれば、金型の形状を変更するだけで、 容易に図4に示す形状の内壁部材を作製することができる。

[0057]

以上、本実施の形態では、プラズマエッチング装置で使用する内壁部材を例に、説明したが、プラズマエッチング装置に限られず、プラズマクリーニング、プラズマCVD、プラズマ酸化処理、プラズマ窒化処理等の半導体製造プロセスで使用される種々のプラズマ処理装置の内壁部材にも適用される。

[0058]

また、内壁部材10の形状は、半導体製造装置の形状によって種々の形状を採り得るため、図1に示すようなドーム型に限られず、円筒型や、直方体型であってもよい。

[0059]

さらに、プラズマが発生する密閉容器内に露出面を有する部材であれば、半導体製造装置に限られず適用できる。したがって、ハロゲンランプやメタルハライドランプのように、密封された発光管中にハロゲン物質を含むランプの発光管壁を構成する透光性セラミックス部材にも適用することができる。例えば、発光管壁基材を透明なアルミナ焼結体で形成し、その内壁表面にYAGの被覆層を形成する。さらに、放電時に発光管内に形成されるアークに近接する領域の被覆層に厚膜部を形成することにより、発光管壁の寿命を延長することができる。

[0060]

【実施例】

以下、本発明の効果を行う上で行った検討例について説明する。

[0061]

図5に示すような直径300mmの円盤状のアルミナ焼結体からなる基材31 1の片面にYAG焼結体からなる被覆層312を形成した部材サンプル310を 、以下の条件で作製した。被覆層312には、内径100mm、外径150mm のリング状の厚膜部312Bを形成した。

[0062]

なお、被覆層312の面積、被覆層の通常膜厚部312Aの膜厚、および厚膜部312Bの膜厚は、図6の表1に示す条件を使用した。

[0063]

まず、YAGの粉末100重量部、分散媒であるグルタン酸ジメチルを25重量部、バインダーであるヘキサメチレンジイソシアネートを6重量部、および分散剤であるポリマレイン酸共重合体2重量部を混合し、これに触媒であるトリエチルアミンを4.5重量部加えて、被覆層用の耐ハロゲンプラズマ材スラリーを作製した。

[0064]

また、A 1 2 O 3 の粉末 1 0 0 重量部、分散媒であるグルタン酸ジメチルを 2 5 重量部、バインダーであるヘキサメチレンジイソシアネートを 6 重量部、および分散剤であるポリマレイン酸共重合体 2 重量部を混合し、これに触媒であるトリエチルアミンを 4.5 重量部加えて、基材スラリーを作製した。

[0065]

次に、図3 (a) に示すように、金型91および92で構成される、被覆層12の形状の鋳型に、作製した被覆層用耐ハロゲンプラズマ材スラリーを流し込み、硬化させた。この後、外側の金型92のみを離型した。図3 (b) に示すように、残った金型91および硬化により得られたYAGを主成分とする成形体212と金型93で構成する基材10の鋳型に、基材原料スラリー111を流し込み、硬化させた。こうして、アルミナを主成分とする基材の成形体211と、YAGを主成分とする被覆層の成形体212からなる一体成形品を得た。

[0066]

続いて、得られた一体成形品を200℃で乾燥した。さらに、脱バインダー処理を経て、1650℃で焼成を行い、図5に示す一体焼結品である部材サンプル310を得た。

[0067]

サンプルの評価は(1)製造後の被覆層におけるクラック発生の有無と、(2))ハロゲンプラズマに対する寿命について行った。

[0068]

具体的には、(1) クラックの発生の有無は、被覆層表面に赤インクを塗り、 クラックに赤インクを浸透させることでクラックの存在が目立つように処理し、 目視によりクラック発生の有無を確認した。

[0069]

また、(2)ハロゲンプラズマに対する寿命は以下の条件を用いて測定した。すなわち、得られたサンプル310を密閉反応容器内に入れ、厚膜部312Bが形成された領域に相当する基材311の裏面に電極を設置し、バイアス電圧をかけ、反応容器内でC12ハロゲンプラズマを発生させ、被覆層312の厚膜部312B(以下、電極部という)と通常厚膜部312A(以下、通常部という)におけるそれぞれのハロゲンプラズマによるエッチング速度から耐ハロゲンプラズマ寿命を評価した。反応容器内を0.1Torrに設定し、キャリアガスであるアルゴン(Ar)ガスとともに塩素(C12)ガスを導入した。ArガスおよびC12の流量は、それぞれ100sccm、および300sccmとした。反応容器内はヒーター等での外部加熱を実施していないが、サンプル表面はプラズマガスからの入熱により数百度になっているものと思われる。また、バイアス電圧として310V印加し、RF800Wの条件で、プラズマの発生を行った。結果は表1~4に示した。

[0070]

<結果>

(サンプル1~9について)

サンプル1は、従来の内壁部材で使用されてきた条件とほぼ同じ構成を有するサンプルである。アルミナ焼結体からなる基材上に、厚み0.2mmの均一な膜

厚の被覆層を形成した。電極部の被覆層では、それ以外の領域(以下、ここでは 「通常部」と呼ぶ)の被覆層に比べエッチング速度が約3倍であり、サンプルの 総寿命は電極部の被覆層の寿命で決まった。

[0071]

これに対し、サンプル $2\sim 9$ では、被覆層の通常部の厚み(t n)は 0 . 2 m mのまま、電極部の被覆層の膜厚(t t)を 0 . 3 mm ~ 0 . 9 mm にそれぞれ設定した。厚膜部の厚み(t t)を増すと、寿命は延長された。しかし、厚膜部の厚み(t t)が、通常部の厚み(t n)の 3 倍を超えると、被覆層の総合寿命は、通常部の厚み(t t)で決まるため、寿命延長率は飽和した。

[0072]

以上の結果より、通常部の膜厚(tn)と電極部の膜厚(tt)は、通常部でのエッチング速度(En)と、電極部のエッチング速度(Ee)との比を(En/Ee)とすると、電極部の膜厚は(tt)は、以下の式を満たすことが望ましい。

[0073]

 $t n < t t \le (En/Ee)$

(サンプル10~37について)

サンプル $10\sim13$ では、通常部の膜厚(tn)を0.5mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5\sim3$ とする範囲でそれぞれのサンプルを作製した。サンプル $14\sim17$ では、通常部の膜厚(tn)を1mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5\sim3$ とする範囲でそれぞれのサンプルを作製した。サンプル $18\sim21$ では、通常部の膜厚(tn)を2mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5\sim3$ とする範囲でそれぞれのサンプルを作製した。いずれのサンプルでもクラックの発生は見られず、サンプル1に比較し寿命を延長させることができた。

[0074]

サンプル22~25では、通常部の膜厚(tn)を3mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を1.5~3とする範囲でそれぞれのサンプルを作製した。電極部の膜厚(tt)が4.5mm~7.5mmであるサンプル22~24では、クラックの発生は見られず、寿命の延長効果も得られたが、電極部の膜厚(t

t)が9mmであるサンプル25では厚膜部でクラックが発生した。したがって、少なくともクラックの発生を防止するには電極部の膜厚が8mm以下とすることが望ましいといえる。

[0075]

サンプル $26\sim29$ では、通常部の膜厚(tn)を4mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5\sim3$ とする範囲で、それぞれのサンプルを作製した。電極部の膜厚が8mm以上の場合に、厚膜部(電極部)でクラックが発生した。

[0076]

サンプル $30\sim33$ では、通常部の膜厚(tn)を5mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5\sim3$ とする範囲でそれぞれのサンプルを作製したが、電極部の膜厚が8mm以上の場合に、厚膜部(電極部)でクラックが発生した

[0077]

サンプル $34 \sim 37$ では、通常部の膜厚(tn)を6 mmとし、電極部の膜厚(tt)との膜厚比を $1.5 \sim 3$ とする範囲でそれぞれのサンプルを作製したが、通常部および厚膜部(電極部)の両方でクラックが発生した。

[0078]

したがって、少なくともクラックの発生を防止するには、電極部の膜厚が8mm以下、通常部の膜厚が5mm以下であることが望ましいことが確認できた。

[0079]

(サンプル38~57について)

サンプル38~57では、通常部の膜厚(t n)と電極部の膜厚(t t)との比を3に固定し、電極部の膜厚を6 mm以下とする条件で、各部の膜厚を条件を設定した。また、被覆層の面積を 1×10^6 mm $2\sim1\times10^4$ mm 2 の範囲で設定した。

[0080]

サンプル38~41では、被覆層の面積を 1×10^6 mm²に設定したところ、電極部の膜厚が3mmであるサンプル40、および電極部の膜厚が6mmであ

るサンプル41でクラックが発生した。この結果より、被覆層の面積が広くなるとクラックが発生しやすくなるため、被覆層の面積が 1×10^6 mm 2 以下の範囲では、クラックの発生を防止するためには少なくとも電極部(厚膜部)の厚みが1.5 mm以下であることが好ましいといえる。

[0081]

サンプル42~45では、被覆層の面積を 5×10^5 mm 2 に設定したところ、電極部の膜厚が6mmであるサンプル45でクラックが発生した。したがって、被覆層の面積が 5×10^5 mm 2 以下の範囲では、クラックの発生を防止するためには少なくとも電極部(厚膜部)の厚みが3mm以下であることが好ましいといえる。

[0082]

サンプル46~49では、被覆層の面積を 1×10^5 mm 2 に、サンプル50~57では、被覆層の面積を 1×10^4 mm 2 に設定したところ、被覆層でのクラックの発生はなかった。なお、被覆層面積が 1×10^4 mm 2 に設定されていたサンプル1~37の結果も合わせて考慮すると、被覆層の面積が 1×10^4 mm 2 以下の範囲では、クラックの発生を防止するためには少なくとも電極部(厚膜部)の厚みが6mm以下であることが好ましいといえる。

[0083]

以上、実施の形態および実施例に沿って本発明のセラミックス部材について説明したが、本発明は、これらの実施の形態および実施例の記載に限定されるものでないことは明らかである。種々の改良および変更が可能なことは当業者には明らかである。

[0084]

【発明の効果】

以上に説明するように、本発明のセラミックス部材は、耐ハロゲンプラズマ性を持つ被覆層の一部に局所的に厚膜部を形成しているので、クラックの発生を防止し、ハロゲンプラズマに対する部材寿命を延長できる。したがって、部材の取替え頻度を低減し、プラズマ処理装置等のメンテナンスコストを下げることができる。また、高価な耐ハロゲンプラズマ材を使用する場合にも、厚膜部の形成は

限定された領域のみに行うため、材料コストの増大も低減できる。

【図面の簡単な説明】

[図1]

本発明の実施の形態に係るプラズマエッチング装置で使用される各種セラミックス部材の例を示す装置概略断面図である。本発明の実施の形態に係るドーム型内壁部材10の内壁面構成を示す内壁部材の断面図である。

図2

本発明の実施の形態に係る、ゲルキャスト法を用いた内壁部材の製造方法を示す工程フロー図である。

【図3】

本発明の実施の形態に係る、ゲルキャスト法を用いた内壁部材の製造方法を示す工程図である。

図4】

本発明の実施の形態に係る別の態様のドーム型内壁部材の構成を示す装置断面図である。

図5】

本発明の実施の形態に係る内壁部材サンプルの構成を示す装置断面図である。

【図6】

内壁部材サンプルを用いた検討結果を示す表1である。

【図7】

内壁部材サンプルを用いた検討結果を示す表2である。

【図8】

内壁部材サンプルを用いた検討結果を示す表3である。

図9】

内壁部材サンプルを用いた検討結果を示す表 4 である。

【符号の説明】

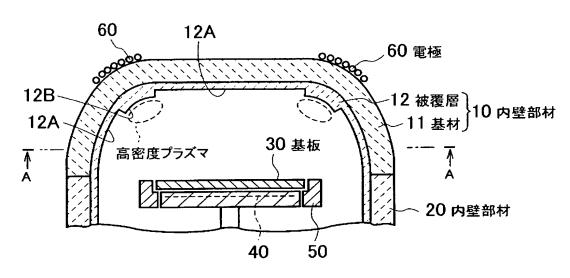
- 10・・・内壁部材
- 11、312···被覆層
- 12、311···基材

- 3 0 · · · 基板
- 40・・・静電チャック
- 50・・・リング部材
- 60・・・電極
- 91、92、93 · · · 金型
- 111、112 · · · スラリー
- 112、212 · · · 成形体

【書類名】 図面

【図1】

(a)



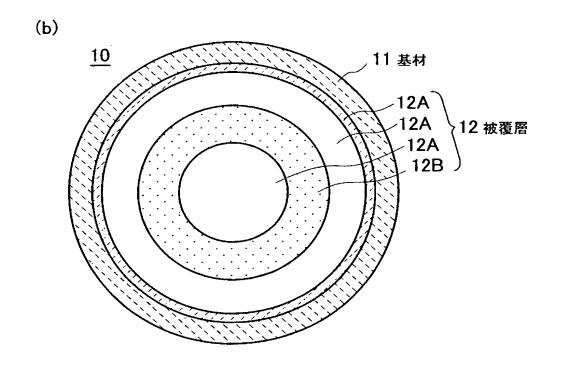
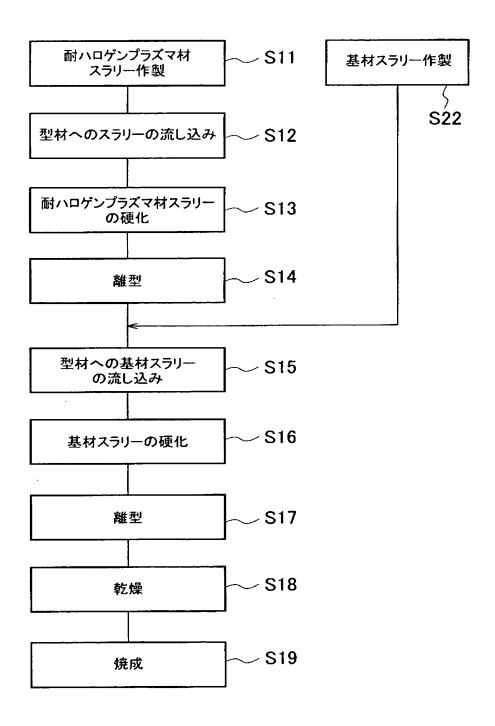
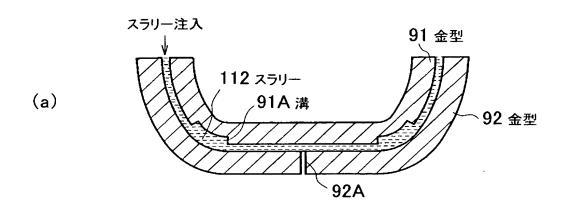
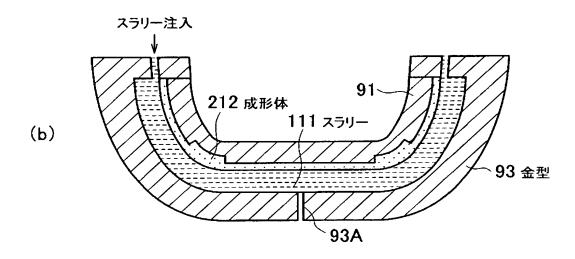


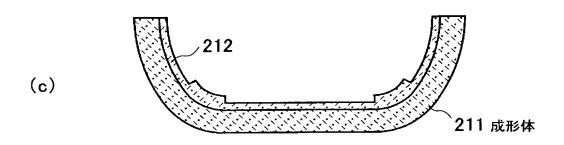
図2】



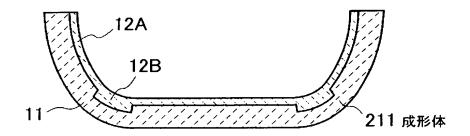
【図3】





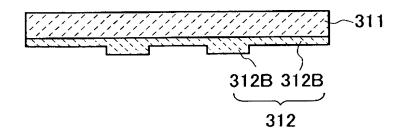


【図4】



【図5】

310 サンプル



【図6】

表1

サンプル No	通常部膜厚 (mm)	電極部膜厚 (mm)	膜厚比 (一)	膜面積 (mm²)	クラックの有無
1	0.2	0.2	1	10000	0
2	0.2	0.3	1.5	10000	0
3	0.2	0.4	2	10000	0
4	0.2	0.5	2.5	10000	0
5	0.2	0.6	3	10000	0
6	0.2	0.6	3.5	10000	0
7	0.2	0.7	4	10000	0
8	0.2	0.8	4.5	10000	0
9	0.2	0.9	5	10000	
10	0.5	0.75	1.5	10000	
11	0.5	1	2	10000	Ö
12	0.5	1.25	2.5	10000	0
13	0.5	1.5	3	10000	0
14	1	1.5	1.5	10000	0
15	1	2	2	10000	0
16	1	2.5	2.5	10000	0
17	1	3	3	10000	0
10		3	1.5	10000	0
18 19	2	4	2	10000	0
20	2	5	2.5	10000	0
21	2	6	3	10000	1 0
		Ļ		10000	
22	3	4.5	1.5	10000	0
23	3	6	2	10000	0
24	3	7.5	2.5	10000	0
25	3	9	3	10000	×
26	4	6	1.5	10000	0
27	4	8	2	10000	×
28	4	10	2.5	10000	×
29	4	12	3	10000	×
		1			
30	5	7.5	1.5	10000	0
31	5_	10	2	10000	×
32	5	12.5	2.5	10000	×
33	5	15	3	10000	×
34	6	9	1.5	10000	×
35	6	12	2	10000	×
36	6	15	2.5	10000	×
37	6	18	3	10000	×

【図7】

表2

サンプル No	通常部削れ量 (μ m/hr)	電極部削れ量 (μm/hr)	通常部寿命 (hr)	電極部寿命 (hr)	総合寿命 (hr)	寿命延長率 ※1)		
1	0.03	0.09	6667	2222	2222	1.0		
2	0.03	0.09	6667	3333	3333	1.5		
3	0.03	0.09	6667	4444	4444	2.0		
4	0.03	0.09	6667	5556	5556	2.5		
5	0.03	0.09	6667	6667	6667	3.0		
6	0.03	0.09	6667	6667	6667	3.0		
7	0.03	0.09	6667	7778	6667	3.0		
8	0.03	0.09	6667	8889	6667	3.0		
9	0.03	0.09	6667	10000	6667	3.0		
	0.00	0.00	16667	8333	8333	20		
10	0.03 0.03	0.09	16667 16667			3.8 5.0		
11		0.09		11111 13889	11111	6.3		
12	0.03	0.09	16667 16667	16667	16667	7.5		
13	0.03	0.09	10007	10007	10007	7.5		
14	0.03	0.09	33333	16667	16667	7.5		
15	0.03	0.09	33333	22222	22222	10.0		
16	0.03	0.09	33333	27778	27778	12.5		
17	0.03	0.09	33333	33333	33333	15.0		
18	0.03	0.09	66667	33333	33333	15.0		
19	0.03	0.09	66667	44444	44444	20.0		
20	0.03	0.09	66667	55556	55556	25.0		
21	0.03	0.09	66667	66667	66667	30.0		
22	0.03	0.09	100000	50000	50000	22.5		
23	0.03	0.09	100000	66667	66667	30.0		
24	0.03	0.09	100000	83333	83333	37.5		
25	0.03	0.09	100000	100000	100000	_		
26	0.03	0.09	133333	66667	66667	30.0		
27	0.03	0.09	133333	88889	88889	<u> </u>		
28	0.03	0.09	133333	111111	111111			
29	0.03	0.09	133333	133333	133333			
30	0.03	0.09	166667	83333	83333	37.5		
31	0.03	0.09	166667	111111	111111	_		
32	0.03	0.09	166667	138889	138889	_		
33	0.03	0.09	166667	166667	166667	_		
34	0.03	0.09	200000	100000	100000			
35	0.03	0.09	200000	133333	133333			
36	0.03	0.09	200000	166667	166667	_		
37	0.03	0.09	200000	200000	200000	L -		

※1)サンプル1を基準とする

表3

衣3					
サンプル No	通常部膜厚 (mm)	電極部膜厚 (mm)	膜厚比 (一)	膜面積 (mm²)	クラックの有無
38	0.1	0.3	3	100000	0
39	0.5	1.5	3	100000	Ö
40	1	3	3	100000	×
41	2	6	3	100000	×
42	0.1	0.3	3	500000	0
43	0.5	1.5	3	500000	0
44	1	3	3	500000	0
45	2	6	3	500000	×
46	0.1	0.3	3	100000	0
47	0.5	1.5	3	100000	0
48	1	3	3	100000	0
49	2	6	3	100000	0
50	0.1	0.3	3	50000	0
51	0.5	1.5	3	50000	0
52	1	3	3	50000	0
53	2	6	3	50000	0
54	0.1	0.3	3	10000	0
55	0.5	1.5	3	10000	0
56	11	3	3	10000	0
57	2	6	3	10000	0

【図9】

表4

	·					
サンプル	通常部削れ量	電極部削れ量	通常部寿命	電極部寿命	総合寿命	寿命延長率
No	((μ m/hr)	(hr)	(hr)	(hr)	※ 1)
38	0.03	0.09	3333	3333	3333	1.5
39	0.03	0.09	16667	16667	16667	7.5
40	0.03	0.09	33333	33333	33333	_
41	0.03	0.09	66667	66667	66667	_
42	0.03	0.09	3333	3333	3333	1.5
43	0.03	0.09	16667	16667	16667	7.5
44	0.03	0.09	33333	33333	33333	15.0
45	0.03	0.09	66667	66667	66667	_
46	0.03	0.09	3333	3333	3333	1.5
47	0.03	0.09	16667	16667	16667	7.5
48	0.03	0.09	33333	33333	33333	15.0
49	0.03	0.09	66667	66667	66667	30.0
50	0.03	0.09	3333	3333	3333	1.5
51	0.03	0.09	16667	16667	16667	7.5
52	0.03	0.09	33333	33333	33333	15.0
53	0.03	0.09	66667	66667	66667	30.0
54	0.03	0.09	3333	3333	3333	1.5
55	0.03	0.09	16667	16667	16667	7.5
56	0.03	0.09	33333	33333	33333	15.0
57	0.03	0.09	66667	66667	66667	30.0

※1)サンプル1を基準とする

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンプラズマが生成される反応容器内に少なくとも一部が露出する状態で使用されるセラミックス部材の寿命を延長する。

【解決手段】 第1のセラミックス材を主成分とする基材と、基材の反応容器内に面した表面を被覆し、第1のセラミックス材より耐プラズマエッチング性が高い第2のセラミックス材を主成分とする被覆層とを有するセラミックス部材である。さらに、上記被覆層は、ハロゲンプラズマによるエッチング速度が局所的に高い領域に厚膜部を有し、厚膜部の膜厚(tt)と、及び厚膜部以外の通常膜厚部の膜厚(tn)とが、以下の式(1)を満たす。

 $t n < t t \leq (Ee/En) \times t n \cdot \cdot \cdot (1)$

ここで、En:通常膜厚部での被覆層のエッチング速度

Ee: 厚膜部での被覆層のエッチング速度

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-069831

受付番号 50300421641

書類名 特許願

担当官 笹川 友子 9482

作成日 平成15年 4月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100108707

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビ

ル9階三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 中村 友之

【代理人】

【識別番号】 100083806

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

次頁有

認定・付加情報(続き)

- 【氏名又は名称】 高松 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108914

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 壯兵衞

【選任した代理人】

【識別番号】 100104031

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ

ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

特願2003-069831

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社